



PATENT
3811-0132P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Yi Yeol LYU et al. Conf.:
Appl. No.: 10/724,732 Group:
Filed: December 2, 2003 Examiner: NOT ASSIGNED
For: A COMPOSITION FOR PREPARING POROUS
DIELECTRIC THIN FILMS

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

February 2, 2004

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
KOREA	10-2002-0076275	December 3, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 

Joseph A. Kolasch, #22,463

JTE:JAK/mks
3811-0132P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment(s)

3811-132P
Y. Lyu et al.
App. No. 10/724,732
filed 12/2/03
BSKB, LLP
703-205-8000
Doc. 1-511



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0076275
Application Number

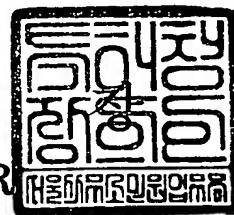
출원 년 월 일 : 2002년 12월 03일
Date of Application DEC 03, 2002

출원인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 11 월 12 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002. 12. 03
【발명의 명칭】	새로운 기공형성물질을 포함하는 다공성 층간 절연막을 형성하기 위한 조성물
【발명의 영문명칭】	Compoition for Preparing Porous Interlayer Dielectric Thin Film, Containing Novel Pore-Generating Material
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	김학제
【대리인코드】	9-1998-000041-0
【포괄위임등록번호】	2000-033491-4
【대리인】	
【성명】	문혜정
【대리인코드】	9-1998-000192-1
【포괄위임등록번호】	2000-033492-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	류이열
【성명의 영문표기】	LYU, Yi Yeol
【주민등록번호】	660415-1143119
【우편번호】	305-728
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 110-304
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이광희
【성명의 영문표기】	LEE, Kwang Hee
【주민등록번호】	731110-2851527
【우편번호】	442-724
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 롯데아파트 944동 1303호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 김지만
【성명의 영문표기】 KIM, Ji Man
【주민등록번호】 690822-1470616
【우편번호】 442-739
【주소】 경기도 수원시 팔달구 영통동 황골마을1단지 111동 102호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 장석
【성명의 영문표기】 CHANG, Seok
【주민등록번호】 570623-1000515
【우편번호】 305-728
【주소】 대전광역시 유성구 전민동 462-5 세종아파트 107동 402호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 임진형
【성명의 영문표기】 YIM, Jin Heong
【주민등록번호】 671211-1122727
【우편번호】 305-728
【주소】 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 108동 106호
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 박재근
【성명의 영문표기】 PARK, Jae Geun
【주민등록번호】 600710-1037817
【우편번호】 305-728
【주소】 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 103-1303
【국적】 KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
김학제 (인) 대리인
문혜정 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20	면	29,000	원
---------	----	---	--------	---

【가산출원료】	27	면	27,000	원
---------	----	---	--------	---

【우선권주장료】	0	건	0	원
----------	---	---	---	---

【심사청구료】	19	항	717,000	원
---------	----	---	---------	---

【합계】	773,000	원		
------	---------	---	--	--

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 새로운 기공형성 물질을 포함하는 다공성 층간 절연막을 형성하기 위한 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 제미니형 계면활성제, 사급알킬암모늄 염 또는 이들의 혼합물인 기공형성물질; 열적으로 안정한 유기 또는 무기 매트릭스 전구체; 및 상기 물질을 녹이는 용매를 포함하는, 다공성 층간 절연막을 형성하기 위한 조성물에 관한 것이며, 본 발명에 의해 경도, 모듈러스 등의 기계적 물성 및 내흡습성이 뛰어난 반도체용 층간 절연막을 제공할 수 있다.

【색인어】

기공, 계면활성제, 저유전 박막, 반도체용 층간 절연막

【명세서】

【발명의 명칭】

새로운 기공형성물질을 포함하는 다공성 층간 절연막을 형성하기 위한 조성물 {Composition for Preparing Porous Interlayer Dielectric Thin Film, Containing Novel Pore-Generating Material}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 새로운 기공형성물질을 포함하는 다공성 층간 절연막을 형성하기 위한 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 실옥산계 제미니형 계면활성제, 사급알킬암모늄염 또는 이들의 혼합물을 기공형성물질로 포함하여 기계적 물성 및 내흡습성이 우수한 다공성 층간 절연막을 형성하는 조성물에 대한 것이다.

<2> 미세기공을 가지는 물질은 여러 가지 분야의 흡착제, 담지체, 열절연체, 전기절연체의 소재로서 관심의 대상이 되고 있다. 특히 반도체 분야에서 집적도가 증가함에 따라 소자의 성능이 배선 속도에 좌우되므로 배선에서의 저항과 커패시터를 적게하기 위해서 층간 절연막의 축적용량을 낮춰야 하는데, 이를 위해서 유전율이 낮은 물질을 층간 절연막으로 쓰기 위한 시도들이 이루어 지고 있다. 예를 들어 미국특허 제3,615,272, 4,399,266, 4,999,397호에서는 기존의 CVD(Chemical Vapor Deposition)를 이용한 유전율 4.00의 SiO_2 대신에 SOD(Spin on Deposition)이 가능한 유전율 2.5~3.1 정도의 폴리실세스퀴옥산(Polysilsesquioxane)들이 개

시되어 있다. 또한 미국특허 제5,965,679호에서는 유전율이 2.65~2.70정도의 유기 고분자인 폴리페닐렌(Polyphenylene)이 개시되어 있다. 하지만 이들은 유전율 2.50 이하의 극저유전율이 요구되는 고속의 소자를 위해서는 유전율이 충분히 낮지 못하다.

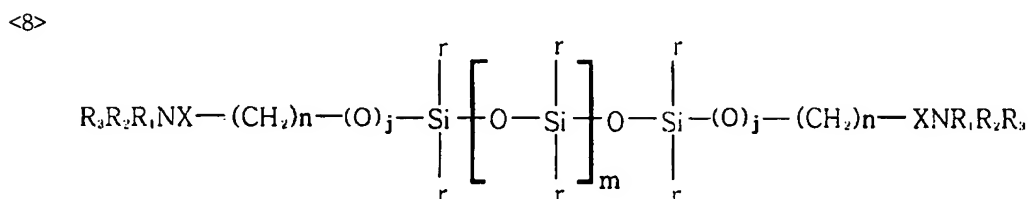
- <3> 이를 위해서 이러한 유기, 무기 재료에 유전율이 1.0인 공기를 나노수준으로 삽입하기 위한 시도가 다양하게 진행되어 왔다. 수소 실세스퀴옥산 (hydrogen silsesquioxane)에 기공을 형성할 수 있는 고비점 용제를 섞어서 암모니아처리를 하여 다공성 박막을 만드는 방법이 미국특허 제 6,231,989 B1에 제시되어 있고, 또한 미국특허 제6,114,458호에 개시된 것과 같은, 박막을 형성하는 단계에서 분해될 수 있는 일정한 크기의 비닐(vinyl)계 고분자로 덴드리머(dendrimer)형태의 포로젠(Porogen)을 만들고, 이를 일정 함량으로 앞에서 예시한 유, 무기 매트릭스(matrix)에 혼합하여 박막을 만든 다음, 고온에서 포로젠을 분해시켜 기공을 형성시킨 극저유전율의 물질을 만드는 방법이 미국특허 제 6,107,357, 6,093,636호에 예시되어 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <5> 본 발명자들은 기공형성물질로서 제미니형 계면활성제, 사급알킬암모늄 염 또는 이들의 혼합물을 사용하여 기공을 가지는 물질을 제조하는 경우 유전율이 충분히 낮고 박막의 물리적 특성 및 내흡습성에 있어서 만족할만한 물성을 가지는 것을 발견하여 본 발명을 완성하게 되었다.

<6> 즉, 본 발명의 하나의 측면은 하기 화학식 8로 표시되는 제미니형 계면활성제, 하기 화학식 9로 표시되는 사급알킬암모늄 염 또는 이들의 혼합물인 기공형성물질; 열적으로 안정한 유기 또는 무기 매트릭스 전구체; 및 상기 물질을 녹이는 용매를 포함하는, 다공성 층간 절연막을 형성하기 위한 조성물에 관한 것이다.

<7> [화학식 8]



<9> 상기 식에서 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 메틸기 또는 에틸기이고, R_3 는 탄소수 5~40의 알킬기이며, X 는 할로젠 원자이고, r 은 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 탄소수 1~10의 알콕시기이며, j 는 0 또는 1이고, n 은 1~12의 정수이며, m 은 0~10의 정수이다.

<10> [화학식 9]



<12> 상기 식에서 N 은 질소원자이며, X 는 할로젠 원자이고, L_1 , L_2 , L_3 및 L_4 는 각각 독립적으로 탄소수 1~30의 알킬기이다.

<13> 본 발명의 다른 측면은 상기 조성물을 반도체 기판위에 도포한 후, 용매를 증발시키고, 불활성 기체 또는 진공 분위기에서 150~600℃로 가열시키는 단계로 이루어지는 반도체용 층간 절연막의 제조방법에 관한 것이다.

<14> 본 발명의 또 다른 측면은 상기 조성물을 사용하여 제조된 기공을 가지는 물질에 대한 것이다.

<15> 본 발명의 또 다른 측면은 상기 기공을 가지는 물질을 내열성 소재, 전기절연성 소재, 흡착제 또는 담지체로 적용하는 방법에 대한 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<16> 이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

<17> 본 발명의 조성물에 포함되는 열적으로 안정한 매트릭스 전구체(matrix precursor)로는 유리전이온도가 적어도 400℃ 이상인 유기 또는 무기 고분자가 사용가능하다.

<18> 이러한 무기 고분자로서는 (1) 실세스퀴옥산(silsesquioxane), (2) SiOR_4 , RSiOR_3 또는 R_2SiOR_2 [여기서 R은 유기치환체임] 등으로 표시되는 일종 이상의 실란계 모노머를 수평균 분자량이 500~20,000 범위가 되도록 부분적으로 축합한 알콕시 실란 졸(alkoxy silane sol), (3) 일종 이상의 환형(cyclic) 또는 케이지(cage)형 실옥산 모노머(siloxane monomer)를 부분적으로 축합하거나, 여기에 SiOR_4 , RSiOR_3 또는 R_2SiOR_2 [여기서 R은 유기치환체임] 등으로 표시되는 일종 이상의 실란계 모노머를 혼합하여 부분적으로 축합하여 수평균 분자량이 1000~1,000,000 범위가 되는 실옥산계 고분자 등을 예로 들 수 있다.

<19> 상기 실세스퀴옥산으로는 구체적으로는 수소 실세스퀴옥산

<20> (hydrogen silsesquioxane), 알킬 실세스퀴옥산(alkyl silsesquioxane), 아릴 실세스퀴옥산(aryl silsesquioxane), 상기 실세스퀴옥산의 공중합체 등을 들 수 있다.

<21> 또한 유기고분자로는 열에 의해서 안정한 망상형 구조로 경화되는 유기고분자를 사용할 수 있는데, 구체적으로는 폴리아미산(poly(amic acid)), 폴리아미산 에스테르(poly(amic acid ester)) 등의 이미드화(imidization) 가능한 폴리이미드

<22> (polyimide)계열, 폴리벤조사이클로부텐(polybenzocyclobutene)계열, 폴리페닐렌

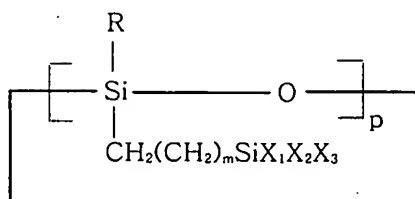
<23> (polyphenylene), 폴리아릴렌에테르(polyarylene ether) 등의 폴리아릴렌

<24> (polyarylene)계열의 고분자 등이 있다.

<25> 본 발명에서 매트릭스 전구체로서 보다 바람직하게는 일종 이상의 환형(cyclic) 또는 케이지(cage)형 실옥산 모노머(siloxane monomer), 또는 여기에 SiOR_4 , RSiOR_3 또는 R_2SiOR_2 [여기서 R은 유기치환체임] 등으로 표시되는 일종이상의 실란계 모노머를 선택적으로 혼합하여 유기용매하에서 산촉매와 물을 이용하여 가수분해 및 축중합하여 만든, Si-OH함량이 10몰% 이상, 바람직하게는 25몰% 이상인, 용해도가 우수한 유기 실옥산(organic polysiloxane)계 수지를 사용한다. 실란계 모노머를 혼합하여 축중합하는 경우 환형 또는 케이지형 실옥산 모노머와 실란계 모노머의 몰 비는 9.9:0.1~0.1:9.9, 바람직하게는 3.0:7.0~0.5:9.5, 보다 바람직하게는 5.0:5.0~0.8:9.2의 범위로 하는 것이 좋다.

<26> 상기 환형 구조의 실옥산 모노머는 구체적으로 하기 화학식 1로 표시되며, 산소 원자를 통해 규소원자가 결합된 환형구조이고, 말단에는 가수분해가 가능한 치환기를 형성하는 작용기가 포함되어 있다.

<27> 【화학식 1】



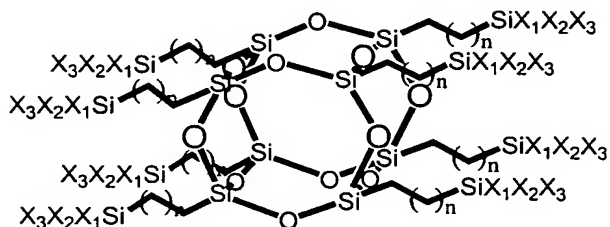
<28> 상기 식에서 R은 수소원자, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 3~10의 사이클로알킬기 또는 탄소수 6~15의 아릴기이고, X_1 , X_2 , X_3 는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~3의 알킬기,

탄소수 1~10의 알콕시기 또는 할로젠원자로서, 이 중 적어도 하나는 가수분해가 가능한 작용기이며, p는 3~8의 정수이고, m은 0~10의 정수이다.

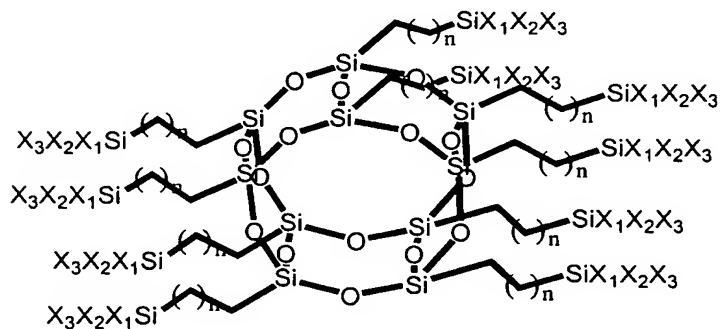
<29> 이러한 환형 실옥산모노머의 제조방법은 특별히 제한된 것은 아니나, 종래 공지된 바와 같이 금속촉매를 이용한 하이드로 실릴레이션 반응을 통하여 제조할 수 있다.

<30> 상기 케이지형 구조의 실옥산 모노머는 구체적으로 하기 화학식 2 내지 4로 표시되며,
산소원자를 통해 규소원자가 결합된 케이지형 구조로서, 말단에는 가수분해가 가능한 치환기를
형성하는 작용기가 포함되어 있다.

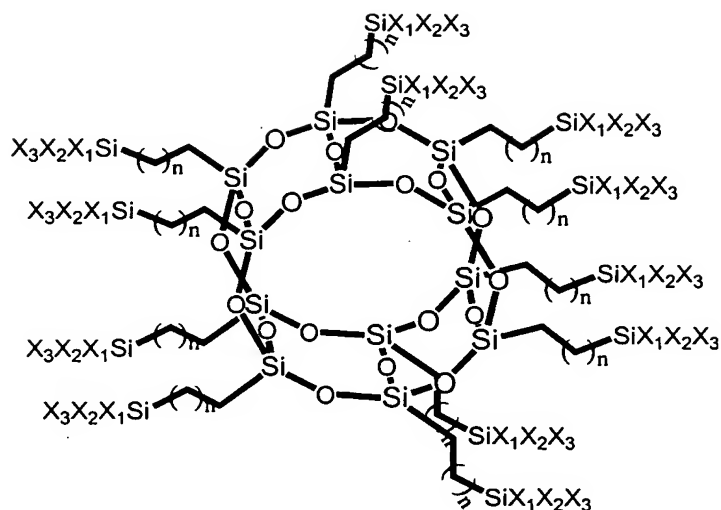
<31> 【화학식 2】



<32> 【화학식 3】



<33> 【화학식 4】

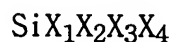


<34> 상기 식에서 X_1 , X_2 , X_3 는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기 또는 할로젠원자로서, 이 중 적어도 하나는 가수분해가 가능한 작용기이며, n 은 1~10의 정수이다.

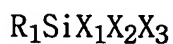
<35> 상기 케이지형 실옥산모노머의 제조방법은 특별히 제한된 것은 아니나, 종래 공지된 바와 같이 금속촉매를 이용한 하이드로 실릴레이션 반응을 통하여 제조할 수 있다.

<36> 상기 실란계 모노머는 하기 화학식 5 내지 7로 표시되며, 말단에는 가수분해가 가능한 치환기를 형성하는 유기기가 포함되어 있다.

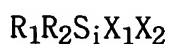
<37> 【화학식 5】



<38> 【화학식 6】



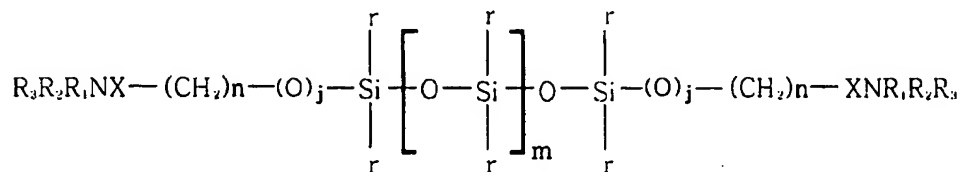
<39> 【화학식 7】



- <40> 상기 식에서 R_1 , R_2 는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 3~10의 사이클로알킬기 또는 탄소수 6~15의 아릴기이고, X_1 , X_2 , X_3 는 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 알콕시기 또는 할로젠원자이다.
- <41> 상기 매트릭스 전구체를 제조하기 위한 축합반응에 사용되는 산촉매는 제한된 것은 아니나, 바람직하게는 염산(hydrochloric acid), 벤젠 술폰산
- <42> (benzenesulfonic acid), 옥살릭산(oxalic acid), 포름산(formic acid) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- <43> 가수분해반응 및 축합반응 중에 사용되는 물의 양은 모노머에 있는 반응성기에 대한 당량으로 1.0~100.0의 범위내에서, 바람직하게는 1.0~10.0의 범위 내에서 사용하고, 반응 온도는 0~200℃, 바람직하게는 50~110℃의 범위가 적당하다. 반응시간은 1시간~100시간이 적당하며, 더욱 바람직하게는 5~24시간이 좋다.
- <44> 축합반응시 유기용매로는 구체적으로 톨루엔(toluene), 크실렌(xylene), 메시칠렌(mesitylene) 등의 방향족계 탄화수소; 메틸이소부틸케톤(methyl isobutyl ketone), 아세톤(acetone) 등의 케톤계 용매; 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran), 이소프로필에테르(isopropyl ether) 등의 에테르계 용매; 프로필렌 글리콜 모노 메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol monomethyl ether acetate)와 같은 아세테
- <45> 이트계 용매; 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide), 디메틸포름아미드
- <46> (dimethylformamide) 등의 아미드계 용매; 감마부틸로락톤(γ -butyrolactone); 실리콘 용매; 또는 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있다.

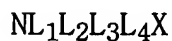
<47> 본 발명에서 사용되는 열적으로 불안정한 기공형성물질로는 하기 화학식 8로 표시되는 제미니형 계면활성제, 또는 하기 화학식 9로 표시되는 사급알킬암모늄 염을 각각 단독으로 사용하거나 또는 이들을 혼합하여 사용할 수 있다.

<48> 【화학식 8】



<49> 상기 식에서 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 메틸기 또는 에틸기이고, R_3 는 탄소수 5~40의 알킬기이며, X 는 할로젠 원자이고, r 은 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 탄소수 1~10의 알콕시기이며, j 는 0 또는 1이고, n 은 1~12의 정수이며, m 은 0~10의 정수이다.

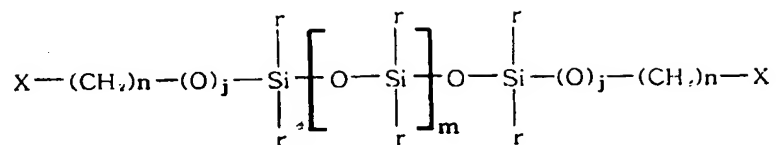
<50> 【화학식 9】



<51> 상기 식에서 N 은 질소원자이며, X 는 할로젠 원자이고, L_1 , L_2 , L_3 및 L_4 는 각각 독립적으로 탄소수 1~30의 알킬기이다.

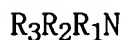
<52> 상기 제미니형 계면활성제는 하기 화학식 10과 화학식 11로 표시되는 물질을 에탄올, 아세토니트릴, 톨루엔 등의 용매를 사용하여 반응온도는 30~120 ℃, 바람직하기로는 60~90 ℃에서 1~100 시간, 바람직하기로는 24~72시간 동안 반응시켜 제조된다. 이때 화학식 10으로 표시되는 물질과 화학식 11로 표시되는 물질의 반응 몰비는 1:2~1:3이다.

<53> 【화학식 10】



<54> 상기 식에서 X는 할로젠 원자이고, r은 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기 또는 탄소수 1~10의 알킬기이며, j는 0 또는 1이고, n은 1~12의 정수이며, m은 0~10의 정수이다.

<55> 【화학식 11】



<56> 상기 식에서 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 메틸기 또는 에틸기이고, R₃는 탄소수 5~40의 알킬기이다.

<57> 상기 화학식 9로 표시되는 사급알킬암모늄 염은 상업적으로 수득가능며, 그 구체적인 예에는, 이들로 한정되는 것은 아니나, 테트라메틸암모늄 브로마이드

<58> (Tetramethylammonium bromide), 테트라에틸암모늄 브로마이드

<59> (Tetraethylammonium bromide), 테트라프로필암모늄 브로마이드

<60> (Tetrapropylammonium bromide), 테트라부틸암모늄 브로마이드(Tetrabutylammonium bromide), 테트라펜틸암모늄 브로마이드(Tetrapentylammonium bromide), 테트라헥실암모늄 브로마이드(Tetrahexylammonium bromide), 테트라헵틸암모늄 브로마이드

<61> (Tetraheptylammonium bromide), 테트라옥틸암모늄 브로마이드

<62> (Tetraoctylammonium bromide), 테트라헥사데실암모늄 브로마이드

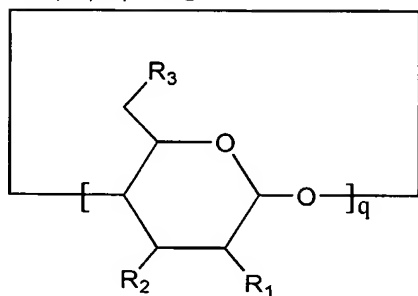
<63> (Tetrahexadecylammonium bromide), 테트라옥타데실암모늄 브로마이드

<64> (Tetraoctadecylammonium bromide), 디에틸디메틸암모늄 브로마이드

- <65> (Diethyldimethylammonium bromide), 디프로필디메틸암모늄 브로마이드
 <66> (Dipropyldimethylammonium bromide), 디부틸디메틸암모늄 브로마이드
 <67> (Dibutyldimethylammonium bromide), 디펜틸디메틸암모늄 브로마이드
 <68> (Dipentyldimethylammonium bromide), 디헥실디메틸암모늄 브로마이드
 <69> (Dihexyldimethylammonium bromide), 디헵틸디메틸암모늄 브로마이드
 <70> (Diheptyldimethylammonium bromide), 디옥틸디메틸암모늄 브로마이드
 <71> (Dioctyldimethylammonium bromide), 디데실디메틸암모늄 브로마이드
 <72> (Didecyldimethylammonium bromide) 등이 포함된다.

- <73> 본원발명에서는 기공형성물질로서 상기 제미니형 계면활성제, 사급알킬암모늄 염, 또는 이들의 혼합물에 선택적으로 하기 화학식 12로 표시되는 사이클로덱스트린계 유도체를 박막의 유전율 특성을 개선하고 저 흡습성의 향상시키기 위한 목적으로 추가할 수 있다.

<74> 【화학식 12】

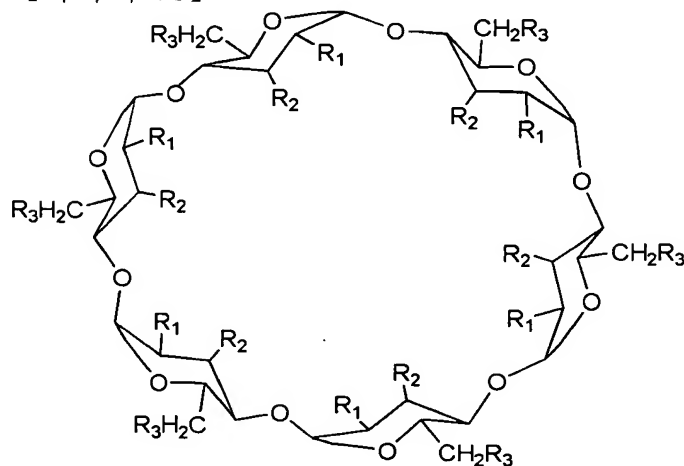


- <75> 상기 화학식에서, q는 6~12의 정수이고;
- <76> R₁, R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 탄소수 0~10의 아미노 또는 아지도기, 탄소수 3~20의 이미다졸 또는 피리딘기, 탄소수 1~10의 시아노기, 탄소수 2~10의 카보네이트기, 탄소수 1~10의 카바메이트기, 또는 -OR₄로 표시되는 작용기이며, 여기서 R₄는 수소 원자, 탄소

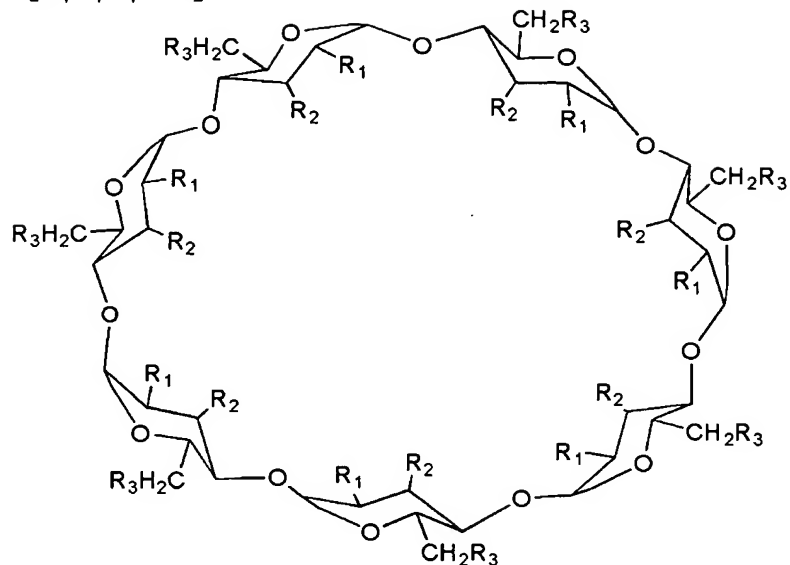
수 2~30의 아실기, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 3~10의 알켄기, 탄소수 3~20의 알킨기, 탄소수 7~20의 토실기, 탄소수 1~10의 메실기, 탄소수 0~10의 포스포로스기, 탄소수 3~10의 사이클로알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 1~20의 히드록시 알킬기, 카르복시기, 탄소수 1~20의 카르복시알킬기, 글루코실기, 말토실기 또는 $\text{Si}r_1r_2r_3$ 로 표시되는 규소(Si) 화합물로서, 여기서 r_1 , r_2 및 r_3 는 각각 독립적으로 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 1~5의 알콕시기, 또는 탄소수 6~20의 아릴기이다.

<77> 본 발명에서는, 이러한 사이클로덱스트린 유도체 중에서도 바람직하게는 하기 화학식 13 내지 15로 표시되는 α -, β - 또는 γ -사이클로덱스트린 유도체가 사용한다. 이러한 물질은 13~17 Å 정도의 제한된 3차원 구조를 가지는 물질이다.

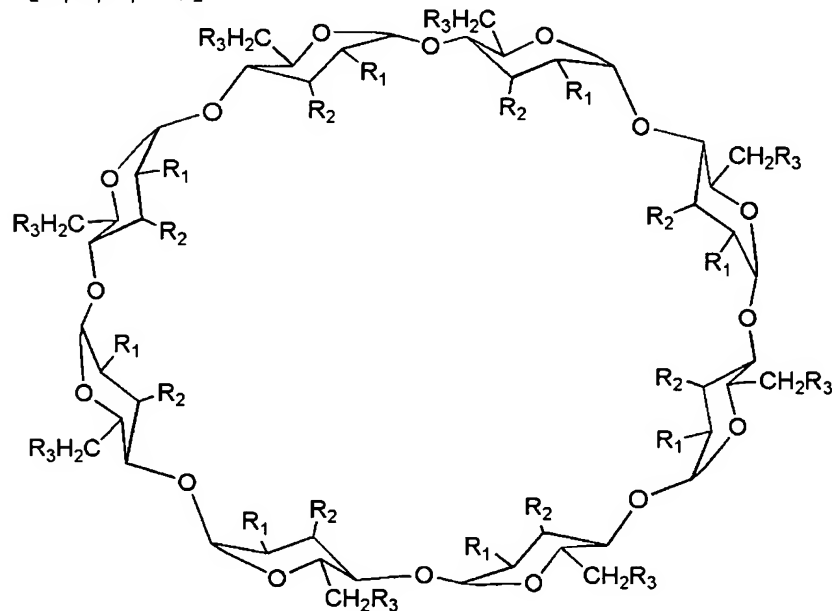
<78> 【화학식 13】



<79> 【화학식 14】



<80> 【화학식 15】



<81> 상기 식에서 R_1 , R_2 , R_3 은 상기 화학식 12에서 정의된 것과 같다.

<82> 상기 α -, β - 또는 γ -사이클로덱스트린 유도체 중에서 R_1 , R_2 , R_3 은 바람직하게는, 탄소수 2~30의 아실기, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 3~10의 알켄기, 탄소수 3~20의 알킨기, 탄소수 3~10의 사이클로알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 또는 $Si r_1 r_2 r_3$ 로 표시되는 규소(Si) 화합물로

서, 여기서 r_1 , r_2 및 r_3 는 각각 독립적으로 탄소수 1-5의 알킬기, 탄소수 1-5의 알콕시기, 또는 탄소수 6-20의 아릴기이다.

<83> 이러한 사이클로덱스트린 유도체의 구체적인 예로서 헥사키스(2,3,6-트리-오-아세틸)-알파-시클로덱스트린(hexakis(2,3,6-tri-O-acetyl)- α -cyclodextrin), 헵타키스(2,3,6-트리-오-아세틸)-베타-시클로덱스트린(heptakis(2,3,6-tri-O-acetyl)- β -cyclodextrin), 옥타키스(2,3,6-트리-오-아세틸)-감마-시클로덱스트린(octakis(2,3,6-tri-O-acetyl)- γ -cyclodextrin), 헵타키스(2,3,6-트리-오-프로파노일)-베타-시클로덱스트린(heptakis(2,3,6-tri-O-propanoyl)- β -cyclodextrin), 헵타키스(2,3,6-트리-오-부타노일)-베타-시클로덱스트린(heptakis(2,3,6-tri-O-butanoyl)- β -cyclodextrin), 헵타키스(2,3,6-트리-오-펜타노일)-베타-시클로덱스트린(heptakis(2,3,6-tri-O-pentanoyl)- β -cyclodextrin), 헥사키스(2,3,6-트리-오-벤조일)-알파-시클로덱스트린(hexakis(2,3,6-tri-O-benzoyl)- α -cyclodextrin), 헵타키스(2,3,6-트리-오-벤조일)-베타-시클로덱스트린(heptakis(2,3,6-tri-O-benzoyl)- β -cyclodextrin), 옥타키스(2,3,6-트리-오-벤조일)-감마-시클로덱스트린(octakis(2,3,6-tri-O-benzoyl)- γ -cyclodextrin), 헥사키스(2,3,6-트리-오-메틸)-알파-시클로덱스트린

<84> (hexakis(2,3,6-tri-O-metyl)- α -cyclodextrin), 헵타키스(2,3,6-트리-오-메틸)-베타-시클로덱스트린(heptakis(2,3,6-tri-O-metyl)- β -cyclodextrin), 헥사키스(6-오-토실)-알파-시클로덱스트린(hexakis(6-O-tosyl)- α -cyclodextrin), 헥사키스(6-아미노-6-디옥시)-알파-시클로덱스트린(hexakis(6-amino-6-deoxy)- α -cyclodextrin), 헵타키스(6-아미노-6-디옥시)-베타-시클로덱스트린(heptakis(6-

- <85> mino-6-deoxy)- β -cyclodextrin), 비스(6-아지도-6-디옥시)-베타-시클로덱스트린 (bis(6-azido-6-deoxy)- β -cyclodextrin)), 헥사키스(2,3-오-아세틸-6-브로모-6-디옥시)-알파-시클로덱스트린(hexakis(2,3-O-acetyl-6-bromo-6-deoxy)- α -cyclodextrin), 헵타키스(2,3-오-아세틸-6-브로모-6-
<86> 옥시)-베타-시클로덱스트린(heptakis(2,3-O-acetyl-6-bromo-6-deoxy)- β -cyclodextrin), 모노(2-오-포스포릴)-알파-시클로덱스트린(mono(2-O-phosphoryl)- α -cyclodextrin), 모노(2-오-포스포릴)-베타-시클로덱스트린(mono(2-O-
<87> hosphoryl)- β -cyclodextrin), 헥사키스(6-디옥시-6-(1-이미다조일))-알파-시클로
<88> 스트린(hexakis(6-deoxy-6-(1-imidazolyl))- α -cyclodextrin), 모노(2,(3)-오-카르
<89> 시메틸))-알파-시클로덱스트린(mono(2,(3)-O-(carboxymethyl))- α -cyclodextrin),
<90> 타키스(2,3,6-트리-오-트리메틸실릴)-베타-시클로덱스트린 (heptakis(2,3,6-tri-O-trimethylsilyl), 헵타키스(2,3,6-트리-오-디메틸실릴)-베타-시클로덱스트린(heptakis(2,3,6-tri-O-dimethylsilyl)- β -cyclodextrin) 등을 들수 있으나 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- <91> 사이클로덱스트린 유도체가 첨가되는 경우 그 함량은 전체 기공형성 물질 중 비율이 5~95 중량%, 바람직하게는 20~80 중량%의 범위가 되도록 첨가된다.
- <92> 본 발명의 기공을 지니는 물질을 형성하기 위한 조성물은 상기에 열거한 열적으로 안정한 매트릭스 전구체와 열적으로 불안정한 기공형성 물질을 적당한 용매에 녹여 형성된다.
- <93> 상기 용매로의 구체적인 예로는, 이에 한정되는 것은 아니나, 아니졸

- <94> (anisole), 크실렌(xylene), 메시칠렌(mesitylene)등의 방향족계 탄화수소; 메틸이소부틸케톤(methyl isobutyl ketone), 아세톤(acetone)등의 케톤계 용매; 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran), 이소프로필에테르(isopropyl ether)등의 에테르계 용매; 프로필렌 글리콜 모노 메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol monomethyl ether acetate)와 같은 아세테이트계 용매; 디메틸아세트아미드
- <95> (dimethylacetamide), 디메틸포름아미드(dimethylformamide) 등의 아미드계 용매; 감마부틸로락톤(γ -butyrolactone); 실리콘 용매; 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- <96> 용매는 매트릭스 모노머를 기판에 도포하기 위해 요구되는 농도까지 충분한 양이 존재하여야 하는데, 바람직하게는 총 조성물(매트릭스 전구체의 중량 + 기공형성물질의 중량 + 용매의 중량) 100 중량부 대비 20 내지 99.9 중량부, 보다 바람직하게는 50내지 95중량부의 범위이다. 용매가 20중량부 미만으로 사용되는 경우 조성물의 점도가 높아져 균일한 박막이 형성되지 않는 문제점이 있고, 99.9 중량부를 초과하여 사용되는 경우 형성되는 박막의 두께가 너무 얇아지는 문제점이 발생한다.
- <97> 또한 상기 기공형성물질의 함량은 바람직하게는 총 고형분(매트릭스 전구체의 중량 + 기공형성물질의 중량) 100 중량부 대비 0.1 내지 95 중량부, 보다 바람직하게는 10 내지 70 중량부의 범위이다. 기공형성물질이 95중량부를 초과하여 사용되는 경우, 박막의 기계적물성이 저하되어 층간절연막으로는 사용하기 어려운 문제점이 있고, 0.1중량부 미만으로 사용되는 경우 기공 형성율이 낮아져 유전율을 낮추는 효과를 가져올 수 없다.
- <98> 본 발명의 조성물을 사용하여 기공을 가지는 박막을 반도체 기판위에 형성하여 반도체용 층간 절연막으로 이용할 수 있다. 먼저 기판에 상기 조성물을 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 분무코팅(spray coating), 흐름코팅(flow coating), 스크린 인쇄(screen

printing) 등을 통하여 도포한다. 보다 바람직하게는 1000~5000rpm의 속도로 스핀 코팅한다. 상기 조성물의 코팅 이후, 코팅된 기판으로부터 용매를 증발시켜 혼합 조성물 수지막이 기판상에 침착되게 한다. 이때 주위 환경에 노출시키는 것과 같은 단순 공기 건조법, 진공을 적용하거나 약하게 가열하는 법(100℃ 이하)과 같은 증발에 적합한 수단을 사용한다.

<99> 상기와 같이 형성된 코팅막을 단당류 또는 올리고당류 포로젠이 열분해되는 온도, 바람직하게는 150℃ 내지 600℃, 보다 바람직하게는 200℃ 내지 450℃의 온도로 가열함으로써 경화시켜 균열이 없는 불용성 피막을 형성시킬 수 있다. 상기에서 균열이 없는 피막이란 1000배율의 광학현미경으로 관찰할때, 육안으로 볼 수 있는 임의의 균열이 관찰되지 않는 피막을 뜻하며, 불용성 피막이란 실옥산계 수지를 침착시켜 막을 형성시키는 용매 또는 수지를 도포시키는 것에 유용한 것으로 기술된 용매에 본질적으로 용해되지 않는 피막을 말한다. 코팅막을 가열할 때의 분위기는 불활성기체 또는 진공 분위기에서 시행될 수도 있다. 이때 경화시간은 10시간까지 시행할 수 있으며, 바람직하게는 30분에서 1시간이 적당하다. 경화과정 이후에 매트릭스 내의 기공형성물질이 분해되어 기공이 형성된다.

<100> 상기와 같이 제조된 박막은 유전율 2.5 이하의 저유전율 특성을 보이며, 총 고형분 100 중량부 대비 약 30 중량부 정도의 기공형성물질을 사용하는 경우에는 유전율 2.2 이하의 극 저유전율 특성도 얻을 수 있어 반도체용 층간 절연막으로 적용하기에 매우 유용하다.

<101> 또한 상기 조성물을 사용하여 형성된 기공을 가지는 물질은 다양한 분야에 응용될 수 있으며, 구체적으로는 흡착제, 담지체, 열절연체, 전기절연체, 저유전체의 소재로서 응용될 수 있다.

<102> 이하 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하기 위한 것은 아니다.

<103> 실시예 1 - 매트릭스 모노머 합성

<104> 실시예 1-1 : 모노머 A 합성

<105> 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐사이클로테트라실옥산

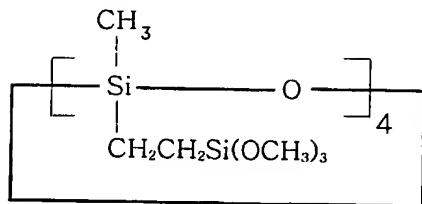
(2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane) 29.014mmol(10.0g)과 크실렌 용액에 녹아있는 플레티늄(0)-1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실옥산 화합물

<106> ` in xylenes)) 0.164g 을 플라스크에 무게를 재어 넣은 후, 디에틸 에테르 300ml를 넣어 회석시켰다. 이후 반응 용기를 -78℃로 낮춘 후, 트리클로로실란

<107> 127.66mmol(17.29g)을 서서히 가한 후, 반응온도를 서서히 상온까지 온도를 올렸다. 이후 상온에서 20시간 반응을 진행시킨 후, 0.1torr 정도의 감압하에서 휘발성 물질을 제거하고, 펜탄 100ml을 가한 다음, 1시간 교반후 셀라이트(celite)를 통해 필터링하여, 무색의 맑은 용액을 얻었다. 다시 0.1torr 정도의 감압하에서 펜탄을 제거하여, 무색의 액체형태의 화합물 $[-Si(CH_3)(CH_2CH_2SiCl_3)O-]_4$ 을 95%의 수율로 얻었다. 이 화합물 11.28mmol(10.0g)을 테트라히드로퓨란 500ml로 회석시키고, 트리에틸아민 136.71mmol(13.83g)을 넣었다. 이후 반응용기를 -78℃로 낮춘 후, 메틸알콜 136.71mmol(4.38g)을 서서히 가하고, 반응온도를 서서히 상온까지 온도를 올렸다. 이후 상온에서 15시간 반응을 진행시킨 후, 셀라이트(celite)를 통해 필터링하고, 0.1torr 정도의 감압하에서 휘발성 물질을 제거하였다. 여기에 펜탄 100ml을 가하고, 1시간 교반 후 셀라이트(celite)를 통해 필터링하여 얻은 무색의 맑은 용액을 0.1torr 정도의

감압하에서 펜탄를 제거하여, 무색의 액체형태의 화합물인 하기 화학식의 모노머 A를 94%의 수율로 얻었다.

<108>



<109> 실시예 2 - 매트릭스 전구체 중합

<110> 실시예 2-1

<111> 전구체 A : 모노머 A의 단독중합

<112> 모노머 A 9.85mmol(8.218g)를 플라스크에 무게를 재어 넣은 후, 테트라히드로퓨란 90ml로 희석시키고, -78℃에서 물과 진한 염산(염화수소 35%함유)을 100ml:8.8ml의 비율로 혼합한 염산용액을 염화수소가 1.18mmol 첨가되도록 서서히 가한 후, 위에서 첨가한 희석한 염산용액 중 포함되어 있는 물량을 합쳐 총 393.61mmol(7.084g)이 되는 양의 물을 서서히 가하였다. 이후 반응온도를 서서히 70℃까지 올려 반응을 16시간 진행시켰다. 이후 반응용액을 분별깔대기

<113> (separatory funnel)에 옮긴 후, 디에틸에테르 90ml를 넣고, 물 100ml로 5회 씻어준 후, 이 용액에 황산나트륨(무수) 5g을 넣고 상온에서 10시간동안 교반하여 용액에 포함되어있는 미량의 물을 제거한 후, 필터링하여 얻은 무색의 맑은 용액을 0.1torr 정도의 감압하에서 휘발성 물질을 제거하여, 흰색 분말형태의 전구체 A 5.3g을 얻었다.

<114> 실시예 2-2

<115> 전구체 B : 모노머 A와 메틸트리메톡시실란의 공중합

<116> 메틸트리메톡시실란(methyltrimethoxysilane) 37.86mmol(5.158g)과 모노머 A

3.79mmol(3.162g)를 플라스크에 무게를 재어 넣은 후, 테트라히드로푸란 100ml로 희석시키고, -78℃에서 물과 진한 염산(염화수소 35%함유)을 100ml:0.12ml의 비율로 혼합한 염산용액을 염화수소가 0.0159mmol 첨가되도록 서서히 가한 후, 위에서 첨가한 희석한 염산용액 중 포함되어 있는 물량을 합쳐 총 529.67mmol(9.534g)이 되는 양의 물을 서서히 가하였다. 이후 반응온도를 서서히 70℃까지 올려 반응을 16시간 진행시켰다. 다음 반응용액을 분별깔대기에 옮긴 후, 디에틸에테르 100ml를 넣고, 물 100ml로 5회 씻어준 다음, 이용액에 황산나트륨(무수) 5g을 넣고 상온에서 10시간동안 교반하여 용액에 포함되어있는 미량의 물을 제거한 후, 필터링하여 얻은 무색의 맑은 용액을 0.1torr 정도의 감압하에서 휘발성 물질을 제거하여, 흰색 분말형태의 전구체 B 5.5g을 얻었다.

<117> 실시예 3 - 제조된 전구체의 분석

<118> 상기에서 합성된 실옥산계 수지 전구체의 분자량 및 분자량분포를 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(gel permeation chromatography, Waters社)로 분석하고, 실옥산계 수지 말단기의 Si-OH(%)함량을 핵자기공명분석기(NMR, Bruker社)로 분석하여, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<119> 【표 1】

전구체	MW	MWD	Si-OH(물%)	Si-OCH ₃ (물%)	Si-CH ₃ (물%)
전구체 (A)	60800	6.14	35.0	1.2	63.8
전구체 (B)	4020	2.77	39.8	0.5	59.7

<120> ※ Si-OH함량, Si-OCH₃함량, Si-CH₃함량:

<121> · Si-OH(물%) = $\frac{\text{Area}(\text{Si-OH})}{[\text{Area}(\text{Si-OH}) + \text{Area}(\text{Si-OCH}_3) + \text{Area}(\text{Si-CH}_3)]} \times 100$

<122> · Si-OCH₃(물%) = $\frac{\text{Area}(\text{Si-OCH}_3)}{[\text{Area}(\text{Si-OH}) + \text{Area}(\text{Si-OCH}_3) + \text{Area}(\text{Si-CH}_3)]}$

<123> $\times 100$

<124> · Si-CH₃(물%) = $\frac{\text{Area}(\text{Si-CH}_3)}{[\text{Area}(\text{Si-OH}) + \text{Area}(\text{Si-OCH}_3) + \text{Area}(\text{Si-CH}_3)]}$

<125> $\times 100$

<126> 실시예 4 - 기공형성물질의 제조

<127> 실시예 4-1

<128> 제미니형 계면활성제 기공형성 물질 (a-1)

<129> 100 ml의 아세토니트릴과 10.0 g의 비스(클로로메틸)테트라메틸디실옥산 (A)을 혼합하여 용액을 제조한 후 21.4 g의 테트라데실디메틸아민 (n = 14, B)을 이 용액에 첨가하였다. 반응물내의 A와 B의 몰비는 1 : 2.05로 하였다. 얻어진 용액을 환류(reflex) 조건 하에서 82 ℃로 24시간 동안 가열하였다. 회전증발기(rotary evaporator)를 이용하여 용매인 아세토니트릴을 제거하고 고체형태의 생성물을 얻었다. 이 고체 생성물에 2 ml의 클로로포름을 첨가하여 용해시킨 후 500 ml의 에틸아세테이트를 첨가한 다음 0 ℃에서 12 시간 방치하여 재결정하였다. 재결정된 물질을 여과하고 에틸아세테이트로 세 차례 세척한 후 재결정 및 여과, 세척 과정을 두 번 더 반복하였다. 얻어진 물질을 진공 오븐을 이용하여 50℃에서 12 시간 동안 건조시켜 용매를 완전히 제거하여

<130> C₁₄H₂₉N(CH₃)₂CH₂Si(CH₃)₂OSi(CH₃)₂CH₂N(CH₃)₂C₁₄H₂₉Cl₂를 제조하였다.

<131> 실시예 4-2

<132> 제미니형 계면활성제 기공형성 물질 (a-2)

<133> 200 ml의 에탄올과 7.24 g의

<134> $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (A)을 혼합하여 용액을 제조한 후 9.15 g의 옥타데실디메틸아민(octadecyldimethylamine) (B)을 이 용액에 첨가하였다. 반응물 내의 A와 B의 몰비는 1 : 2.05로 하였다. 얻어진 용액을 환류(reflux) 조건 하에서 48 시간 동안 가열하였다. 회전증발기(rotary evaporator)를 이용하여 용매인 에탄올을 제거하여 고체형태의 생성물을 얻었다. 이 고체 생성물에 2 ml의 클로로포름을 첨가하여 용해시킨 후 500 ml의 에틸아세테이트를 첨가한 후 0 °C에서 12 시간 방치하여 재결정하였다. 재결정된 물질을 여과하고 에틸아세테이트로 세 차례 세척한 후 재결정 및 여과, 세척 과정을 두 번 더 반복하였다. 얻어진 물질은 진공 오븐을 이용하여 50 °C에서 12 시간 동안 건조시켜 용매를 완전히 제거하여

<135> $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{BrN}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 를 제조하

<136> 였다.

<137> 실시예 5 - 나노기공을 가지는 물질로 이루어진 박막의 두께 및 굴절을 측정

<138> 실시예 2에서 제조된 실옥산계 수지 매트릭스 전구체, 기공형성물질 및 프로필렌 글라이콜 메틸 에테르 아세테이트(propylene glycol methyl ether acetate: PGMEA)을 하기 표 2에 나타난 조성비로 혼합하여 본 발명의 조성물을 제조하고, 이를 사용하여 보론(boron)으로 도핑(doping)된 P-타입의 실리콘 웨이퍼(silicon wafer)위에 3000rpm 속도로 스핀 코팅

(spin-coating)을 하였다. 실옥산계 수지가 코팅된 기판을 핫플레이트(hot plate)하에서 150℃ 1분, 250℃ 1분으로 순차적으로 소프트 베이킹(soft baking)을 실시하여, 유기용제를 충분히 제거하였다. 상기에서 제조된 기판을 린버그 로(Linberg furnace)안에서 420℃, 진공 분위기하에서 60분간 경화시킨 후, 저유전막의 두께와 굴절율을 프리즘커플러(prism coupler)를 이용하여 측정하였다. 측정결과를 표 2에 나타내었다.

<139> 【표 2】

실시예	매트릭스 전구체	기공형성물질	고형분함량 ⁽¹⁾ (wt%)	기공형성물질함량 ⁽²⁾ (wt%)	두께 (Å)	굴절율
실시예 5-1	전구체(A)	-	25.0	-	8250	1.4353
실시예 5-2	전구체(A)	(a-1)	25.0	20wt%	10200	1.3760
실시예 5-3	전구체(A)	(a-2)	25.0	20wt%	9800	2.3646
실시예 5-4	전구체(A)	(a-1)+(b-2)	25.0	(a-1):10wt% +(b-2):20wt%	10300	1.3360
실시예 5-5	전구체(A)	(a-1)+(c)	25.0	(a-1):20wt% +(c):10wt%	9500	1.3360
실시예 5-6	전구체(A)	(a-1)+(c)	25.0	(a-1):10wt% +(c):20wt%	9900	1.3296
실시예 5-7	전구체(A)	(a-2)+(c)	25.0	(a-2):10wt% +(c):20wt%	10050	1.3382
실시예 5-8	전구체(B)	-	30.0	-	9800	1.4147
실시예 5-9	전구체(B)	(a-1)	30.0	20wt%	11030	1.3379
실시예 5-10	전구체(B)	(a-1)	30.0	30wt%	11500	1.3011
실시예 5-11	전구체(B)	(a-1)+(b-1)	30.0	(a-1):10wt% +(b-1):20wt%	11000	1.3087
실시예 5-12	전구체(B)	(a-1)+(c)	30.0	(a-1):10wt% +(c):20wt%	10700	1.3077
실시예 5-13	전구체(B)	(a-1)+(c)	30.0	(a-1):20wt% +(c):10wt%	11200	1.3144
실시예 5-14	전구체(A)	(b-1)	25.0	20wt%	9500	1.3314
실시예 5-15	전구체(A)	(b-1)+(c)	25.0	(b-1):10wt% +(c):20wt%	9400	1.3297
실시예 5-16	전구체(B)	(b-1)	30.0	20wt%	9600	1.3378
실시예 5-17	전구체(B)	(b-1)+(c)	30.0	(b-1):10wt% +(c):20wt%	11000	1.3110

<140> . 고형분 함량⁽¹⁾(wt%)=[(매트릭스 전구체 무게(g)+기공형성물질 무게(g))×

<141> 100)/[PGMEA 무게(g)+매트릭스 전구체 무게(g)+기공형성물질 무게(g)]

<142> · 기공형성물질 함량⁽²⁾(wt%)=기공형성물질 무게(g)×100/[기공형성물질 무게

<143> (g)+매트릭스 전구체 무게(g)]

<144> · 기공형성 물질 (b-1) : 테트라헥실암모늄 브로마이드(Tetrahexylammonium

<145> bromide), 시그마 알드리치 회사에서 구입하여, 별도의 정제없이 사용

<146> · 기공형성 물질 (b-2) : 디데실디메틸암모늄 브로마이드

<147> (Didecyldimethylammonium bromide), 시그마 알드리치 회사에서 구입하여, 별도의 정제없이 사
용

<148> · 기공형성 물질 (c) : 헵타키스(2,4,6-트리-오-메틸)-β-사이클로덱스트린

(Heptakis(2,4,6-tri-O-methyl)-β-cyclodextrin), 시그마 알드리치 회사에서 구입하여, 별도
의 정제없이 사용

<149> 실시예 6 - 유전율 측정용 박막의 제조 및 유전율 측정

<150> 제조된 다공성 박막의 유전율을 측정하기 위하여 보론(boron)으로 도핑

<151> (doping)된 P-타입의 실리콘 웨이퍼(silicon wafer)위에 실리콘 열산화막을 3000Å 두께로 도
포한 다음에 메탈 이베포레이터(Metal evaporator)로 티타늄(titanium) 100Å, 알루미늄
(Aluminum) 박막 2000Å을 증착한 다음 실시예 5와 동일한 방법 및 동일한 조성으로 저유전 박
막을 코팅하였다. 이후에 전극지름이 1mm로 설계된 하드마스크(hard mask)를 이용하여 1mm 지
름을 가지는 원형의 알루미늄(Aluminum) 박막 2000Å을 증착하여 MIM(Metal-insulator-metal)
구조의 유전율 측정용 저유전 박막을 완성하였다. 이러한 박막을 Probe

station(Micromanipulation 6200 probe station)이 장착된 PRECISION LCR METER(HP4284A)를 이용하여 약 100 kHz의 주파수에서 정전용량(Capacitance)을 측정하였다. 박막의 두께를 프리즘 커플러로 측정하여 다음과 같은 계산식으로 유전율을 계산하였다.

<152>
$$k = (C \times A) / (\epsilon_0 \times d)$$

<153> k : 유전율 (dielectric ratio)

<154> C : 정전용량 (Capacitance)

<155> A : 전극의 접촉 단면적

<156> ϵ_0 : 진공의 유전 상수 (Dielectric constant)

<157> d : 저유전 박막의 두께

<158>

【표 3】

실시예	매트릭스 전구체	기공형성물질	고형분함량 (wt%)	기공형성물질함량 (wt%)	유전율
실시예 6-1	전구체(A)	-	25.0	-	2.715
실시예 6-2	전구체(A)	(a-1)	25.0	20wt%	2.398
실시예 6-3	전구체(A)	(a-2)	25.0	20wt%	2.369
실시예 6-4	전구체(A)	(a-1)+(b-2)	25.0	(a-1):10wt% +(b-2):20wt%	2.226
실시예 6-5	전구체(A)	(a-1)+(c)	25.0	(a-1):20wt% +(c):10wt%	2.201
실시예 6-6	전구체(A)	(a-1)+(c)	25.0	(a-1):10wt% +(c):20wt%	2.196
실시예 6-7	전구체(A)	(a-2)+(c)	25.0	(a-2):10wt% +(c):20wt%	2.237
실시예 6-8	전구체(B)	-	30.0	-	3.653
실시예 6-9	전구체(B)	(a-1)	30.0	20wt%	2.353
실시예 6-10	전구체(B)	(a-1)	30.0	30wt%	2.202
실시예 6-11	전구체(B)	(a-1)+(b-1)	30.0	(a-1):10wt% +(b-1):20wt%	2.184
실시예 6-12	전구체(B)	(a-1)+(c)	30.0	(a-1):10wt% +(c):20wt%	2.102
실시예 6-13	전구체(B)	(a-1)+(c)	30.0	(a-1):20wt% +(c):10wt%	2.178
실시예 6-14	전구체(A)	(b-1)	25.0	20wt%	2.314
실시예 6-15	전구체(A)	(b-1)+(c)	25.0	(b-1):10wt% +(c):20wt%	2.204
실시예 6-16	전구체(B)	(b-1)	30.0	20wt%	2.317
실시예 6-17	전구체(B)	(b-1)+(c)	30.0	(b-1):10wt% +(c):20wt%	2.191

<159> 실시예 7 - 박막의 흡습성 측정

<160> 제조된 다공성 박막의 흡습성 정도를 측정하기 위하여 실시예 5에서 제조한 유전율 측정용 저 유전 박막을 증류수에 4일간 담가 놓은 후, 꺼내어 질소를 1분간 불어 박막위의 수분을 제거한 다음 실시예 6에서와 동일한 방법으로 Probe station

<161> (Micromanipulator 6200 probe station)이 장착된 PRECISION LCR METER(HP4284A)를 이용하여 약 100kHz의 주파수에서 정전용량(Capacitance)을 측정하여, 그 변화 정도로 흡습 정도를 측정

하였다. 일반적으로 흡습이 일어나면 흡습테스트 후의 정전용량(Capacitance)이 흡습테스트 전의 정전용량(Capacitance) 값보다 약 10% 이상 증가하나, 본원발명의 경우 정전용량의 변화가 적어 흡습이 일어나지 않음을 알 수 있다.

<162> 【표 4】

실시예	매트릭스 전구체	기공형성물질	고형분함량(1) (wt%)	기공형성물질함량(2) (wt%)	침수전 CP (pF)	침수후 CP (pF)
실시예 7-1	전구체(A)	-	25.0	-	22.14	22.72
실시예 7-2	전구체(A)	(a-1)	25.0	20wt%	22.85	23.31
실시예 7-3	전구체(A)	(a-2)	25.0	20wt%	27.82	27.48
실시예 7-4	전구체(A)	(a-1)+(b-2)	25.0	(a-1):10wt% +(b-2):20wt%	25.85	24.82
실시예 7-5	전구체(A)	(a-1)+(c)	25.0	(a-1):20wt% +(c):10wt%	25.22	24.09
실시예 7-6	전구체(A)	(a-1)+(c)	25.0	(a-1):10wt% +(c):20wt%	24.43	24.90
실시예 7-7	전구체(A)	(a-2)+(c)	25.0	(a-2):10wt% +(c):20wt%	9.68	9.65
실시예 7-8	전구체(B)	-	30.0	-	6.49	6.55
실시예 7-9	전구체(B)	(a-1)	30.0	20wt%	5.47	5.55
실시예 7-10	전구체(B)	(a-1)	30.0	30wt%	6.04	6.12
실시예 7-11	전구체(B)	(a-1)+(b-1)	30.0	(a-1):10wt% +(b-1):20wt%	6.64	6.72
실시예 7-12	전구체(B)	(a-1)+(c)	30.0	(a-1):10wt% +(c):20wt%	8.33	8.15
실시예 7-13	전구체(B)	(a-1)+(c)	30.0	(a-1):20wt% +(c):10wt%	8.81	8.41
실시예 7-14	전구체(A)	(b-1)	25.0	20wt%	22.35	22.55
실시예 7-15	전구체(A)	(b-1)+(c)	25.0	(b-1):10wt% +(c):20wt%	24.04	24.11
실시예 7-16	전구체(B)	(b-1)	30.0	20wt%	5.44	5.43
실시예 7-17	전구체(B)	(b-1)+(c)	30.0	(b-1):10wt% +(c):20wt%	7.22	7.21

<163> * CP: 정전용량

<164> 실시예 8 - 박막의 기계적 물성(Mechanical Properties)-경도와 모듈러스-측정

<165> 경도(hardness) 및 모듈러스(modulus)는 실시예 5와 동일한 방법으로 제조된 박막을 MTS사의 나노인덴터(nanoindenter) II를 이용하여 측정하였다. 이때 nanoindenter로 압입개시 후, 압입깊이가 박막 전체 두께의 10% 압입이 이루어졌을때 박막의 경도와 모듈러스를 구하였다. 또한 각 샘플에 대하여 신뢰도를 확보하기 위해 6 point를 압입(indent)하여 평균값으로부터 각각의 경도 및 모듈러스를 구하였다. 또한 박막의 두께는 프리즘커플러(prismcoupler)를 이용하여 측정하였다. 그 결과는 표 5와 같다.

<166>

【표 5】

실시예	매트릭스 전구체	기공형성물질	고형분함량 (wt%)	기공형성 물질함량 (wt%)	두께 (A)	경도 (GPa)	모듈러스 (GPa)
실시예 8-1	전구체(A)	-	25.0	-	8400	9.84	0.86
실시예 8-2	전구체(A)	(a-1)	25.0	10wt%	9100	6.74	0.76
실시예 8-3	전구체(A)	(a-1)	25.0	20wt%	9900	5.41	0.61
실시예 8-4	전구체(A)	(a-1)	25.0	30wt%	10300	3.41	0.47
실시예 8-5	전구체(A)	(a-2)	25.0	30wt%	9800	3.42	0.48
실시예 8-6	전구체(A)	(a-1)+(c)	25.0	(a-1):10wt% +(c):20wt%	10020	3.35	0.39
실시예 8-7	전구체(A)	(a-1)+(c)	25.0	(a-1):20wt% +(c):10wt%	9700	3.34	0.38
실시예 8-8	전구체(A)	(a-1)+(b-1)	25.0	(a-1):20wt% +(b-1):10wt%	9800	3.43	0.48
실시예 8-9	전구체(A)	(a-2)+(b-1)	25.0	(a-2):20wt% +(b-1):10wt%	11000	3.45	0.47
실시예 8-9	전구체(B)	-	30.0	-	9600	9.68	0.87
실시예 8-10	전구체(B)	(a-1)	30.0	20wt%	11030	4.71	0.57
실시예 8-11	전구체(B)	(a-1)	30.0	30wt%	11500	3.31	0.41
실시예 8-12	전구체(B)	(a-1)+(b-1)	30.0	(a-1):10wt% +(b-1):20wt%	11000	3.40	0.45
실시예 8-13	전구체(B)	(a-1)+(c)	30.0	(a-1):10wt% +(c):20wt%	10700	3.19	0.40
실시예 8-14	전구체(B)	(a-1)+(c)	30.0	(a-1):20wt% +(c):10wt%	11200	3.31	0.37
실시예 8-15	전구체(A)	(b-1)	25.0	20wt%	9500	5.51	0.62
실시예 8-16	전구체(A)	(b-1)+(c)	25.0	(b-1):10wt% +(c):20wt%	9400	3.47	0.41
실시예 8-17	전구체(B)	-	30.0	-	9600	9.68	0.87
실시예 8-18	전구체(B)	(b-1)	30.0	10wt%	10100	6.46	0.74
실시예 8-19	전구체(B)	(b-1)	30.0	20wt%	11000	4.92	0.59
실시예 8-20	전구체(B)	(b-1)	30.0	30wt%	11700	3.36	0.45
실시예 8-21	전구체(B)	(b-2)	30.0	10wt%	9500	5.88	0.80
실시예 8-22	전구체(B)	(b-2)	30.0	20wt%	9900	4.70	0.53
실시예 8-23	전구체(B)	(b-2)	30.0	30wt%	10100	3.20	0.42
실시예 8-24	전구체(B)	(b-1)+(c)	30.0	(b-1):10wt% +(c):20wt%	10050	3.18	0.43
실시예 8-25	전구체(B)	(b-1)+(c)	30.0	(b-1):20wt% +(c):10wt%	11000	3.44	0.42

【발명의 효과】

<167> 본 발명의 조성물에 의해 기공을 가지는 물질을 제공할 수 있어, 이를 내열성 소재, 전기절연성 소재, 흡착제 또는 촉매의 담지체로서 유용하게 적용할 수 있으며, 특히 유전율 k 가 2.5 이하 수준으로 낮고, 흡습성이 낮으며, 물성이 우수하여 반도체용 층간 절연막으로 유용하게 사용할 수 있다.

【특허청구범위】

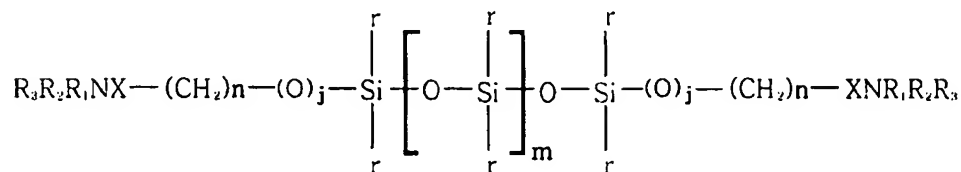
【청구항 1】

하기 화학식 8로 표시되는 제미니형 계면활성제, 하기 화학식 9로 표시되는 사급알킬암모늄 염 또는 이들의 혼합물인 기공형성물질;

열적으로 안정한 유기 또는 무기 매트릭스 전구체; 및

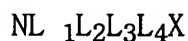
상기 물질을 녹이는 용매를 포함하는, 다공성 층간 절연막을 형성하기 위한 조성물.

[화학식 8]



상기 식에서 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 메틸기 또는 에틸기이고, R₃는 탄소수 5~40의 알킬기이며, X는 할로젠 원자이고, r은 각각 독립적으로 수소원자, 메틸기 또는 탄소수 1~10의 알콕시기이며, j는 0 또는 1이고, n은 1~12의 정수이며, m은 0~10의 정수이다.

[화학식 9]



상기 식에서 N은 질소원자이며, X는 할로젠 원자이고, L₁, L₂, L₃ 및 L₄는 각각 독립적으로 탄소수 1~30의 알킬기이다.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 기공형성물질의 함량이 총 고형분(매트릭스 전구체의 중량 + 기공형성물질의 중량) 100 중량부 대비 0.1 내지 95 중량부인 것을 특징으로 하는 조성물.

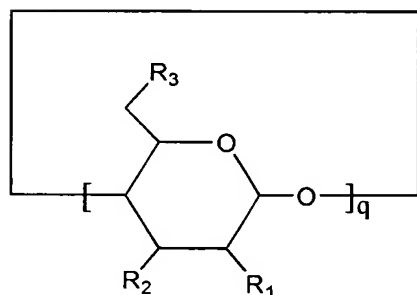
【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 용매의 함량이 총 조성물(매트릭스 전구체의 중량 + 기공형성물질의 중량 + 용매의 중량) 100 중량부 대비 20내지 99.9 중량부인 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 4】

제 1항에 있어서, 상기 기공형성 물질로서 하기 화학식 12로 표시되는 사이클로텍스트린 유도체를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 층간 절연막을 형성하기 위한 조성물.

[화학식 12]



상기 식에서 q는 6~12의 정수이고;

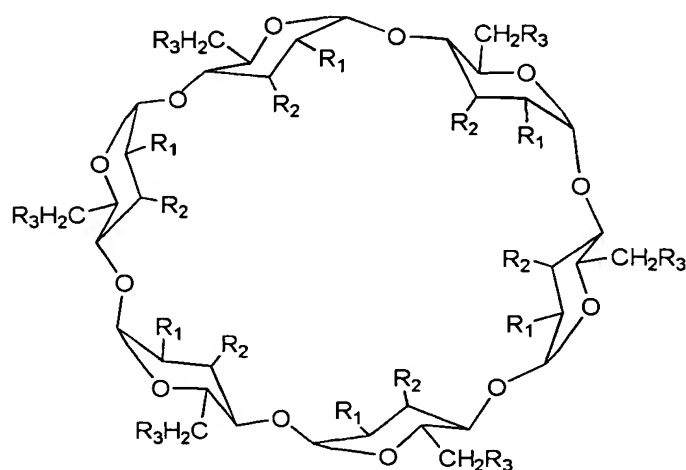
R_1 , R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 탄소수 0~10의 아미노 또는 아지도기, 탄소수 3~20의 이미다졸 또는 피리딘기, 탄소수 1~10의 시아노기, 탄소수 2~10의 카보네이트기, 탄소수 1~10의 카바메이트기, 또는 $-OR_4$ 로 표시되는 작용기이며, 여기서 R_4 는 수소 원자, 탄소수 2~30의 아실기, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 3~10의 알켄기, 탄소수 3~20의 알킨기, 탄소수 7~20의 토실기, 탄소수 1~10의 메실기, 탄소수 0~10의 포스포로스기, 탄소수 3~10의 사이클로알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 1~20의 히드록시 알킬기, 카르복시기, 탄소수 1~20의 카르복시알킬기, 글루코실기, 말토실기 또는 $Si r_1 r_2 r_3$ 로 표시되는 규소(Si) 화합물로서, 여기

서 r_1 , r_2 및 r_3 는 각각 독립적으로 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 1~5의 알콕시기, 또는 탄소수 6~20의 아릴기이다.

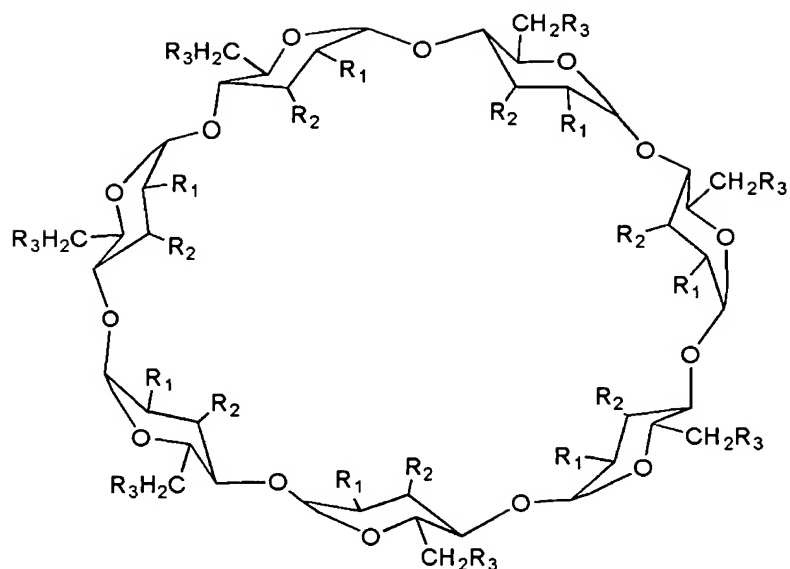
【청구항 5】

제 4항에 있어서, 상기 사이클로덱스트린 유도체가 하기 화학식 13 내지 15로 표시되는 α , β 또는 γ -사이클로덱스트린 유도체인 것을 특징으로 하는 다공성 층간 절연막을 형성하기 위한 조성물.

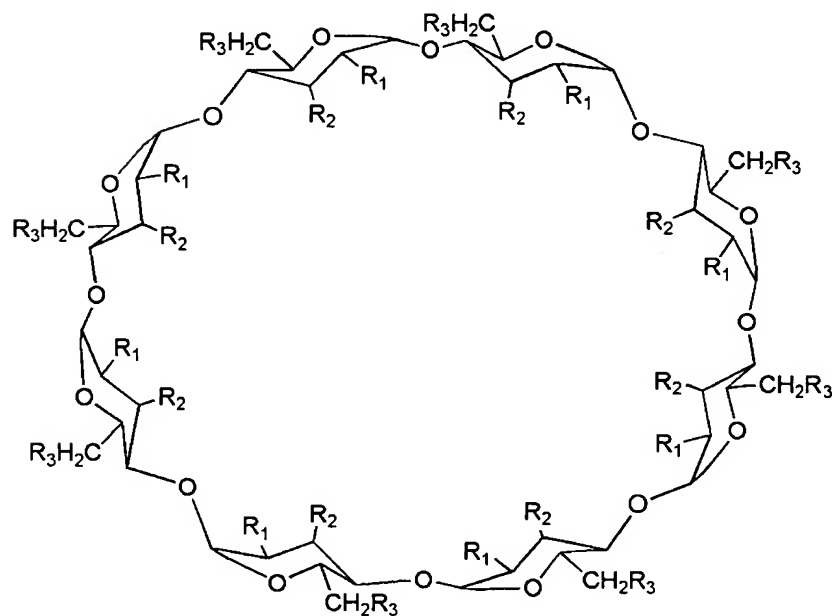
[화학식 13]



[화학식 14]



[화학식 15]



상기 식에서 R_1 , R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 탄소수 0~10의 아미노 또는 아지도기, 탄소수 3~20의 이미다졸 또는 피리딘기, 탄소수 1~10의 시아노기, 탄소수 2~10의 카보네이트기, 탄소수 1~10의 카바메이트기, 또는 $-OR_4$ 로 표시되는 작용기이며, 여기서 R_4 는 수소 원자, 탄소수 2~30의 아실기, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 3~10의 알켄기, 탄소수 3~20의

알킨기, 탄소수 7~20의 토실기, 탄소수 1~10의 메실기, 탄소수 0~10의 포스포로스기, 탄소수 3~10의 사이클로알킬기, 탄소수 6~30의 아릴기, 탄소수 1~20의 히드록시 알킬기, 카르복시기, 탄소수 1~20의 카르복시알킬기, 글루코실기, 말토실기 또는 $\text{Si}r_1r_2r_3$ 로 표시되는 규소(Si) 화합물로서, 여기서 r_1 , r_2 및 r_3 는 각각 독립적으로 탄소수 1~5의 알킬기, 탄소수 1~5의 알콕시기, 또는 탄소수 6~20의 아릴기이다.

【청구항 6】

제 4항에 있어서, 상기 사이클로덱스트린 유도체가 전체 기공형성 물질 중 5~95중량%를 차지하는 것을 특징으로 하는 다공성 층간 절연막을 형성하기 위한 조성물.

【청구항 7】

제 1항에 있어서, 상기 사급알킬암모늄염이 테트라메틸암모늄 브로마이드 (Tetramethylammonium bromide), 테트라에틸암모늄 브로마이드 (Tetraethylammonium bromide), 테트라프로필암모늄 브로마이드 (Tetrapropylammonium bromide), 테트라부틸암모늄 브로마이드 (Tetrabutylammonium bromide), 테트라펜틸암모늄 브로마이드 (Tetrapentylammonium bromide), 테트라헥실암모늄 브로마이드 (Tetrahexylammonium bromide), 테트라헵틸암모늄 브로마이드 (Tetraheptylammonium bromide), 테트라옥틸암모늄 브로마이드 (Tetraoctylammonium bromide), 테트라헥사데실암모늄 브로마이드 (Tetrahexadecylammonium bromide), 테트라옥타데실암모늄 브로마이드 (Tetraoctadecylammonium bromide), 디에틸디메틸암모늄 브로마이드 (Diethyldimethylammonium bromide), 디프로필디메틸암모늄 브로마이드

(Dipropyldimethylammonium bromide), 디부틸디메틸암모늄 브로마이드

(Dibutyldimethylammonium bromide), 디펜틸디메틸암모늄 브로마이드

(Dipentyldimethylammonium bromide), 디헥실디메틸암모늄 브로마이드

(Dihexyldimethylammonium bromide), 디헵틸디메틸암모늄 브로마이드

(Diheptyldimethylammonium bromide), 디옥틸디메틸암모늄 브로마이드

(Dioctyldimethylammonium bromide) 및 디데실디메틸암모늄 브로마이드

(Didecyldimethylammonium bromide)로 이루어지는 군에서 선택된 물질인 것을 특징으로 하는 다공성 층간 절연막을 형성하기 위한 조성물.

【청구항 8】

제 1항에 있어서, 상기 매트릭스 전구체가 실세스퀴옥산(silsesquioxane), 알콕시실란 졸(alkoxysilane sol) 또는 실옥산계 고분자(siloxane based polymer)인 것을 특징으로 하는 방법.

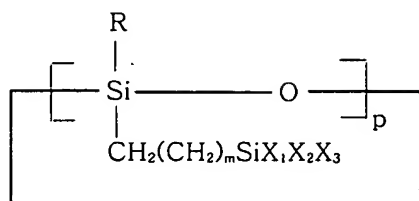
【청구항 9】

제 8항에 있어서, 상기 실세스퀴옥산이 수소 실세스퀴옥산(hydrogen silsesquioxane), 알킬 실세스퀴옥산(alkyl silsesquioxane), 아릴실세스퀴옥산(aryl silsesquioxane) 또는 상기 실세스퀴옥산의 공중합체인 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 10】

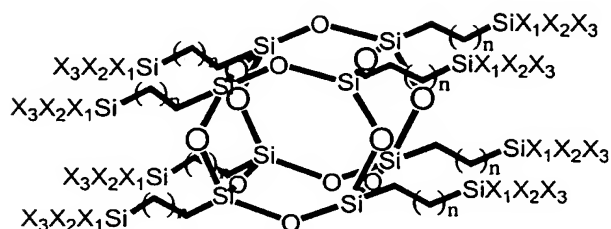
제 1항에 있어서, 상기 매트릭스 전구체가 하기 화학식 1 내지 4로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 모노머를 유기용매 하에서 산촉매와 물을 이용하여 가수분해 및 축합반응시켜 제조한 실옥산계 수지인 것을 특징으로 하는 조성물.

[화학식 1]

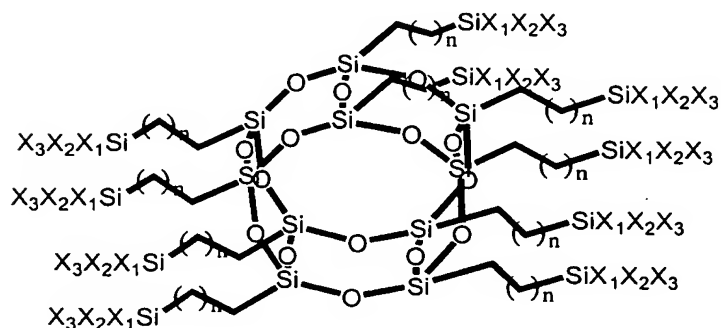


상기 식에서 R은 수소원자, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 3~10의 사이클로알킬기 또는 탄소수 6~15의 아릴기이고, X_1 , X_2 , X_3 는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기 또는 할로겐원자로서, 이 중 적어도 하나는 가수분해가 가능한 작용기이며, p는 3~8의 정수이고, m은 0~10의 정수이다.

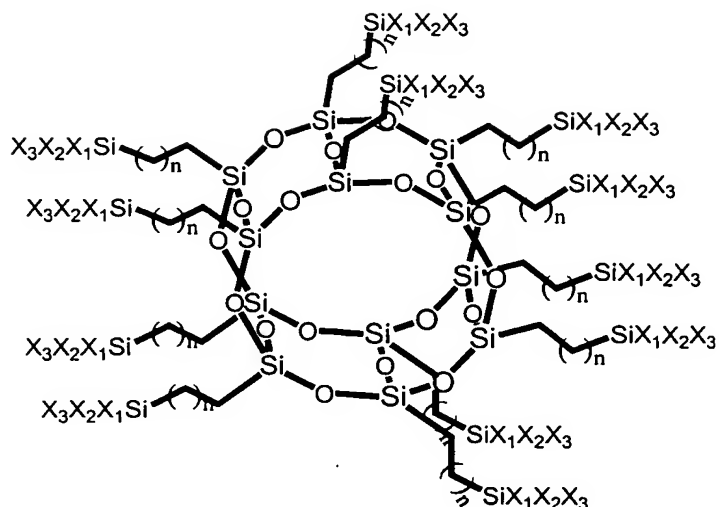
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]

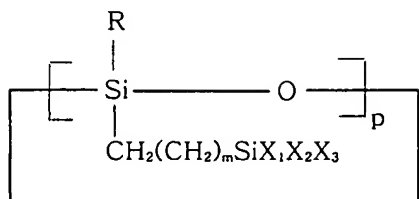


상기 식에서 X_1 , X_2 , X_3 는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기 또는 할로젠원자로서, 이 중 적어도 하나는 가수분해가 가능한 작용기이며, n 은 1~10의 정수이다.

【청구항 11】

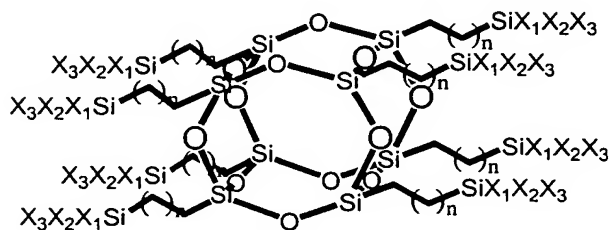
제 1항에 있어서, 상기 매트릭스 전구체가 하기 화학식 1 내지 4로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 모노머와 하기 화학식 5 내지 7로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 실란계 모노머를 유기용매 하에서 산촉매와 물을 이용하여 가수분해 및 축합반응시켜 제조한 실옥산계 수지인 것을 특징으로 하는 조성물.

[화학식 1]

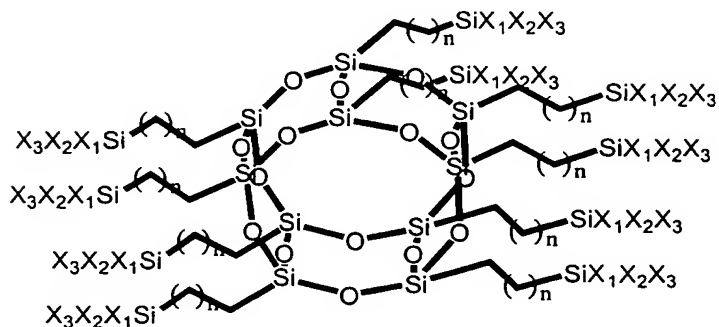


상기 식에서 R은 수소원자, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 3~10의 사이클로알킬기 또는 탄소수 6~15의 아릴기이고, X_1 , X_2 , X_3 는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기 또는 할로겐원자로서, 이 중 적어도 하나는 가수분해가 가능한 작용기이며, p는 3~8의 정수이고, m은 0~10의 정수이다.

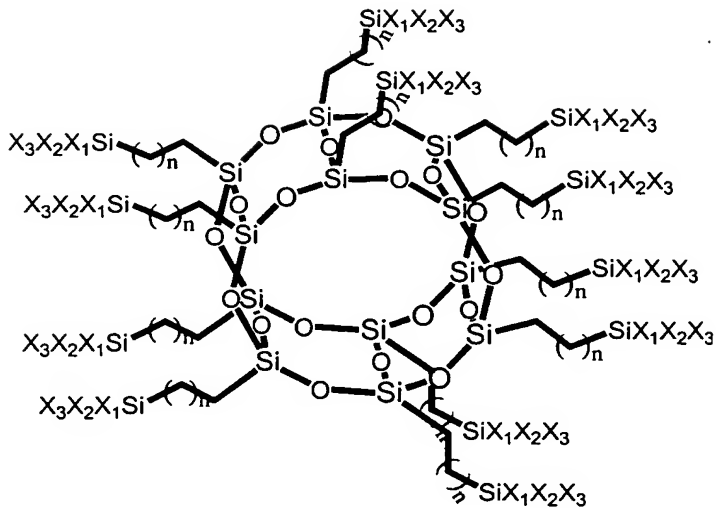
[화학식 2]



[화학식 3]

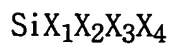


[화학식 4]

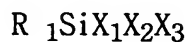


상기 식에서 X_1 , X_2 , X_3 는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기 또는 할로젠원자로서, 이 중 적어도 하나는 가수분해가 가능한 작용기이며, n 은 1~10의 정수이다.

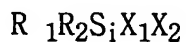
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



상기 식에서 R_1 , R_2 는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 3~10의 사이클로알킬기 또는 탄소수 6~15의 아릴기이고, X_1 , X_2 , X_3 는 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 알콕시기 또는 할로젠원자이다.

【청구항 12】

제 10항 또는 11항에 있어서, 상기 매트릭스 전구체의 Si-OH 함량이 10몰% 이상인 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 13】

제 11항에 있어서, 상기 매트릭스 전구체 내에서 환형 또는 케이지형 모노머와 실란계 모노머의 몰비가 0.99:0.01 내지 0.01:0.99인 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 14】

제 1항에 있어서, 상기 매트릭스 전구체가 폴리이미드(polyimide), 폴리벤조사이클로부텐(polybenzocyclobutene), 폴리아릴렌(polyarylene) 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 15】

제 1항에 있어서, 상기 용매가 방향족계 탄화수소, 케톤계 용매, 에테르계 용매, 아세테이트계 용매, 아미드계 용매, 감마부틸로락톤(γ -butyrolactone), 실리콘 용매 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 조성물.

【청구항 16】

제 1항의 조성물을 반도체 기판위에 도포한 후, 용매를 증발시키고, 불활성 기체 또는 진공 분위기에서 150~600℃로 가열시키는 단계로 이루어지는 반도체용 층간 절연막의 제조방법.

【청구항 17】

제 16항에 있어서, 상기 도포가 1000~5000rpm 속도의 스핀코팅을 통하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 반도체용 층간 절연막의 제조방법.

【청구항 18】

제 1항의 조성물을 사용하여 제조된 기공을 가지는 물질.

【청구항 19】

제 18항의 기공을 가지는 물질을 내열성 소재, 전기절연성 소재, 흡착제 또는 담지체로 적용하는 방법.